

УДК: 669.24:548.5:544.187.2

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА

Ж.В. Головенько, С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер  
Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова,  
655000, г. Абакан, пр. Ленина, 90, ggv@khsu.ru

На основе потенциала сильной связи проведено моделирование методом молекулярной динамики процессов плавления и кристаллизации нанокластеров золота диаметром до 1,9 нм. Исследована внутренняя структура и ее изменение в рамках канонического ансамбля. Проанализировано влияние температуры на формирование структурных модификаций.

### 1. Введение

В настоящее время актуальным считается изучение металлических наночастиц из-за открывающихся для них широких прикладных возможностей в самых разных областях нанотехнологий, начиная от медицины и заканчивая катализом и энергетикой [1]. В качестве основных факторов, определяющих их свойства, кроме первоначальных предпосылок, связанных с размерными эффектами, отмечают также структурные конфигурации малых металлических частиц.

Одним из возможных подходов к исследованию наноразмерных объектов является рассмотрение компьютерных моделей. Наиболее перспективным для изучения кристаллических структур металлических кластеров на наш взгляд является метод молекулярной динамики (МД), позволяющий на атомном уровне понять влияние тех или иных факторов на свойства таких частиц.

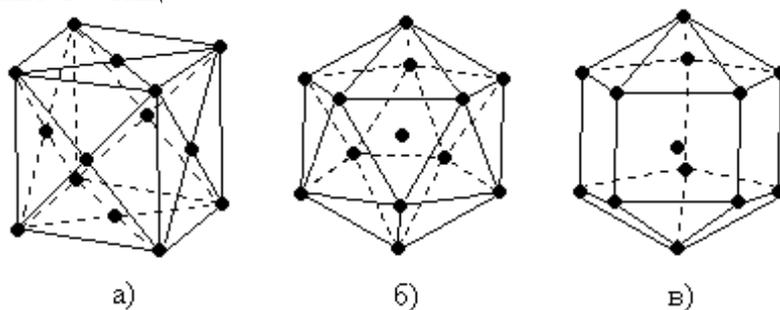


Рис. 1. Расположение атомов в элементарных ячейках: а) гранецентрированная кубическая (FCC), б) икосаэдр (Ih), в) декаэдр (Dh)

Экспериментальные данные [2] показали, что нанокластеры одного и того же металла могут иметь различные структуры (рис. 1), в том числе и обладающие пятичастичной симметрией. Причем при помощи электронного микроскопа наблюдались флуктуации разных структурных модификаций при температурах сравнимых с температурой плавления кластера даже для наночастиц достаточно большого размера [3].

Исследования с помощью электронного микроскопа высокого разрешения отчетливо показали, что в области перехода из твердого состояния в жидкое структура кластеров может колебаться между икосаэдрической, декаэдрической, кубической и другими более сложными структурами [4]. Подобные флуктуации происходят достаточно быстро, примерно за 1/30 секунды, и пока не поддаются контролю. С другой стороны, проведенные теоретические расчеты подтверждают наличие таких переходов только для малых металлических нанокластеров размером несколько десятков атомов [5].

По всей видимости, одной из причин образования различных структур в процессе кристаллизации является то, что с уменьшением диаметра кластера резко возрастает соотношение величины поверхности к объему, из-за чего вклад поверхности в полную энергию становится все более важным. В результате этого, кластер стремится образовать как можно более сферичную поверхность, что для наночастиц ГЦК металлов приводит, например, к формированию кубоктаэдрической формы [6]. Ниже определенного критического размера у малых кластеров таких металлов как Au, Ag, Cu, Ni и некоторых других, было замечено образование и иных кристаллических модификаций с икосаэдрической (Ih) или декаэдрической (Dh) 5-ти частичной симметрией [4,6]. Согласно обычным термодинамическим представлениям с увеличением размера кластера стабильность икосаэдрической и декаэдрической структур понижается [3], однако непосредственные эксперименты с помощью электронного микроскопа [7] доказывают, что даже кластеры из нескольких тысяч атомов могут обладать Ih или Dh морфологией.

Так как кластеры золота являются кандидатами на использование в различных электронных устройствах нанометрового уровня и катализаторах [1], то представляется важным исследование свойств таких частиц. Основной целью представляемой работы являлось нахождение зависимостей между процессами плавления (кристаллизации) и процессами образования внутренней структуры кластеров золота, в связи с чем был проведен ряд компьютерных экспериментов методом молекулярной динамики.

## **2. Компьютерная модель**

Для проведения моделирования методом молекулярной динамики использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer Universität Duisburg Germany. Для вычисления сил, действующих между атомами, применялся модифицированный потенциал сильной связи (1) с фиксированным радиусом обрезания соответствующий пятой координационной сфере включительно:

$$E = \sum \left[ - \left( \sum_{i \neq j} \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_{\alpha\beta}^0 - 1)} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_{\alpha\beta}^0 - 1)} \right], \quad (1)$$

где параметры элементов системы  $\xi_{\alpha\beta}$ ,  $p_{\alpha\beta}$ ,  $A_{\alpha\beta}$ ,  $q_{\alpha\beta}$ ,  $r_{\alpha\beta}^0$  были взяты непосредственно из работы [8] и определяются параметрами решетки, упругими константами, фононными спектрами. Данные потенциалы широко используются при различного рода компьютерном моделировании, как макроскопических тел, так и кластеров. Температура в процессе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлета с шагом по времени  $h = 2$  фс. Точки плавления и кристаллизации кластера фиксировались по скачку потенциальной энергии и параметра решетки как функций температуры.

Процесс структурирования нанокластеров из жидкой фазы исследовался при постоянной температуре  $T$  (канонический ансамбль). При имитировании канонического ансамбля, для которого число частиц  $N$ , объем  $V$  и температура  $T$  остаются постоянными ( $NVT$  - ансамбль), а полный импульс системы  $p$  равен нулю, систему погружают в тепловой резервуар – термостат Нозе (*Nose*) [9] путем введения случайной силы, моделирующей столкновения с виртуальными частицами.

### 3. Результаты и обсуждение

В качестве начального объекта был выбран кластер золота ( $N = 135$ ), получаемый при вырезании из идеальной гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки. Проводилось обнуление момента сил и релаксация кластера при 100 К с целью достижения равновесной конфигурации. Далее кластер был ступенчато нагрет до 1200 К, что намного выше его температуры плавления ( $T_{пл} = 531$  К) с шагом в 100 градусов, а для значений температуры вблизи структурных перестроек – через 10 градусов. При  $T = 1200$  К кластер был выдержан длительное время - 200 пс. ( $1,0 \times 10^5 \Delta t$ , где  $\Delta t = 2$  фмс. представляло время 1 МД шага), затем было проведено охлаждение до 100 К. Температура определялась посредством средней кинетической энергии атомов. По поведению потенциальной энергии можно судить о структурном состоянии нанокластера.

В начальной конфигурации атомы кластера полностью заполняли четыре координационные сферы вблизи некоторого фиксированного атома в соответствии с позициями гранцентрированной кубической решетки. Далее при повышении температуры до  $T = 400$  К энергия скачком понижается, и происходит перестройка исходной гранцентрированной кубической решетки. Был изучен ансамбль

кластеров, для которого оказались осуществимы различные сценарии дальнейшего поведения. Условно можно выделить три группы кластеров, для которых характерны следующие изменения структуры:

- 1) формируется декаэдрическая структура кластера, сохраняющаяся до точки плавления ( $\approx 50\%$  случаев);
- 2) энергия кластера уменьшается, но его ГЦК-структура остается неизменной ( $\approx 17\%$ );
- 3) энергия кластера также резко уменьшается, но затем сильно флуктуирует, наблюдается конкуренция между декаэдрической и икосаэдрической структурами ( $\approx 33\%$ ). Кривая охлаждения и нагрева приведена на рис. 2, где изображена зависимость потенциальной энергии от температуры для одного из таких кластеров.

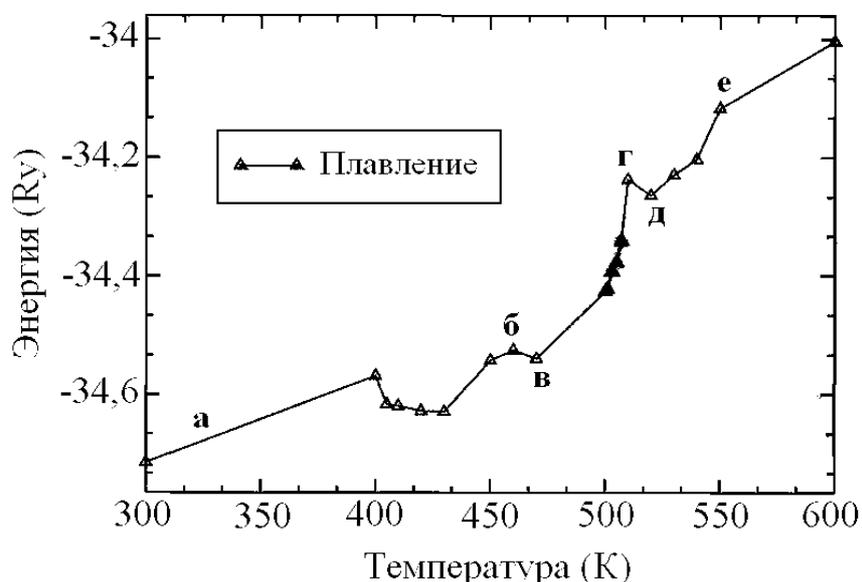


Рис. 2. Тепловая кривая  $E(T)$  для кластера Au ( $N = 135$ ). Буквами обозначены структуры, изображенные на рис. 3

На рис. 3 в соответствии с буквенными обозначениями приведены структуры, полученные в процессе моделирования. Исходная структура кластера – ГЦК (см. рис. 3а). С ростом температуры потенциальная энергия уменьшается и при  $T = 400$  К происходит структурный переход к икосаэдрической модификации (рис. 3б), которая сохраняется до температуры 460 К. Затем с некоторым понижением энергии формируется декаэдрическая структура (рис. 3в). Особый интерес вызывает точка г, где энергия имеет наибольшее значение в рассматриваемой области динамического сосуществования. Здесь кластер находится в аморфном состоянии. При дальнейшем повышении температуры вновь развивается структура с пятичастичной симметрией (рис. 3д), которая разрушается при достижении температуры плавления ( $T_{пл} = 550$  К) (рис. 3е).

Таким образом, спонтанная (практически безбарьерная) перестройка

ГЦК-кластера в икосаэдрическую конфигурацию возможна не только при  $N = 13$ , как обсуждалось в [4], но и при  $N = 135$ . Такая перестройка реализуется путем коррелированного перемещения групп атомов кластера. Аналогичная ситуация наблюдается, например, для кластеров с числом атомов  $N = 55$  никеля, меди, золота и алюминия [5].

Нам удалось пронаблюдать подобное поведение кластеров как при нагреве, так и при охлаждении. При понижении температуры в процессе кристаллизации сначала сформировалась декаэдрическая структура ( $T = 529$  К), затем кластер опять стал жидким ( $T = 525$  К) и далее перешел в икосаэдрическую фазу ( $T = 515$  К). Таким образом, интервал области динамического сосуществования для кластера Au ( $N = 135$ ) составил примерно 20 К, и в этой области возможен флуктуационный переход из кристаллического состояния в жидкое. Отметим также, что для кластера золота с числом частиц  $N = 201$  ( $D = 1,9$  нм) вблизи точки плавления наблюдались значительные скачки потенциальной энергии. Такое изменение потенциальной энергии соответствовало переходу кластера из состояния с плотной упаковкой (ГЦК) в состояние с икосаэдрической структурой.

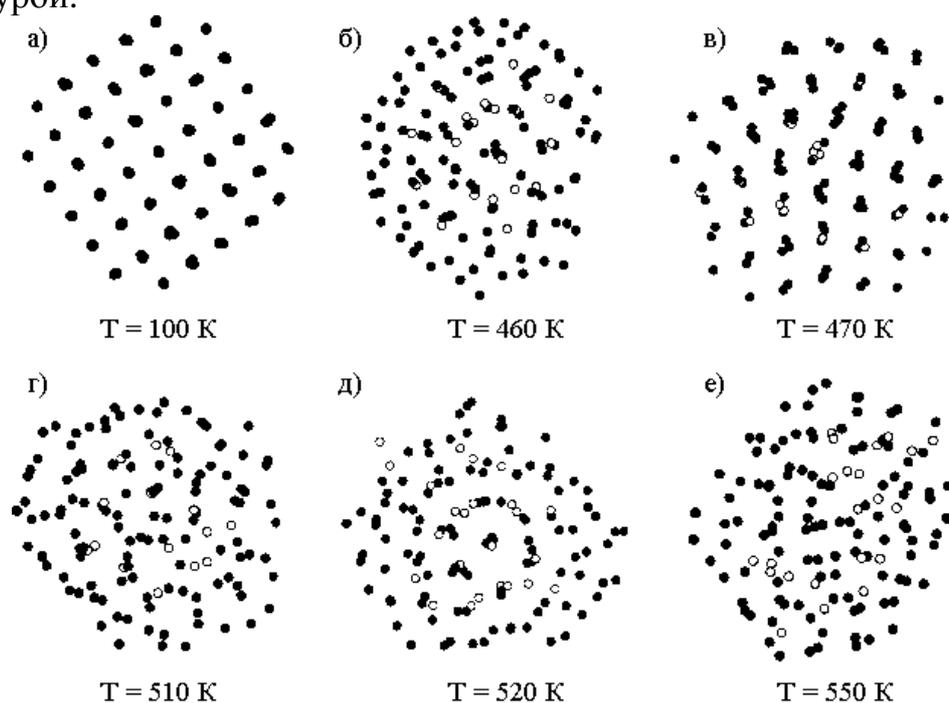


Рис. 3. Структуры, полученные при нагревании кластера Au ( $N = 135$ )

Переход из жидкого в твердое состояние в конечной температурной области наблюдался в прямых экспериментах на свободных кластерах [10-12], где изучался кластер натрия, состоящий из 139 атомов. Кроме этого подобный результат был отмечен при калометрических измерениях в [13], где исследовались расположенные на подложке наночастицы цинка.

#### **4. Заключение**

Проведенное на основе tight-binding потенциала МД моделирование плавления и кристаллизации наночастиц Au демонстрирует возможность, реализующуюся только в малых кластерах, когда элементы симметрии теряются постепенно с повышением температуры. Переход к жидкому состоянию происходит через промежуточную конфигурацию в результате структурного перехода из декаэдра в аморфное состояние. Этот переход реализуется при более низкой температуре, чем температура плавления, и сопровождается изломом на кривой  $E(T)$ .

*Представленная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер гранта 08-02-98001-р\_сибирь\_а и гранта Президента России МК-2207.2009.2.*

#### **Библиографический список**

1. Пул, Ч. Нанотехнологии, Техносфера / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М.: Мир материалов и технологий, 2009. – 336 с.
2. Chushak, Y. Molecular dynamics simulations of the freezing of gold nanoparticles / Y. Chushak, L.S. Bartell // J. Eur. Phys. D. – 2001. – V. 16. – N. 1-3. – P. 43-46.
3. Iijima, S. Structural instability of ultrafine particles of metals / S. Iijima, T. Ichihashi // Phys. Rev. Lett. – 1986. – V. 56. – P. 616-619.
4. Sugano, S. Microcluster Physics. Springer Series in Materials Science / S. Sugano, H. Koizumi. – Berlin: Springer Verlag, 1998. – 548 p.
5. Горностырев, Ю.Н. Эволюция атомной структуры металлических кластеров при нагреве и охлаждении. Компьютерное моделирование металлов с ОЦК-решеткой / Ю.Н. Горностырев, И.Н. Карькин, М.И. Кацнельсон, А.В. Трефилов // ФММ. 2003. Т. 96. № 2. С. 19-29.
6. Pundt, A. Evidence for a cubic-to-icosahedral transition of quasi-free Pd-H-clusters controlled by the hydrogen content - On the phase transitions in Pd-H-clusters / A. Pundt et al. // J. Eur. Phys. D. – 2002. – V. 19. – P. 333-337.
7. Ascencio, J.A. A truncated icosahedral structure observed in gold nanoparticles / J.A. Ascencio, M. Perez, M. Jose-Yacamán // Surface Science. – 2000. – V. 447. – Issue 1-3. – P. 73-80.
8. Cleri, F. Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – P. 22-33.
9. Nose, S. A molecular dynamics method for simulation in the canonical ensemble / S. Nose // Mol. Phys. – 1984. – V. 52. – P. 255-278.
10. Bertsch, G. Melting in clusters / G. Bertsch // Science – 1997. – V. 277. – N. 5332. – P. 1619.
11. Schmidt, M. Experimental determination of the melting point and heat capacity for a free cluster of 139 sodium atoms / M. Schmidt et al // Phys. Rev. Lett. – 1998. – 79. – P.99-102.
12. Schmidt, M. Irregular variations in the melting point of size-selected clusters / M. Schmidt et al // Nature – 1998. – 393. – P.238-240.
13. Lai, S.L. Size-dependent melting properties of small thin particles: Nanocalorimetric measurement / S.L. Lai et al. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 99-102.